

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der
DBG, Sitzung der Kommission II
Titel der Tagung: Unsere Böden – unser
Leben
Veranstalter: DBG, 05.-10. September
2015, München
Berichte der DBG (nicht begutachtete
Online-Publikationen)
<http://www.dbges.de>

Zur Qualität von P-Messungen mittels ICP-MS

C. Weihrauch¹, C. Opp¹

Zusammenfassung

Am ICP-MS gewonnene Messdaten von Bodenproben sind in ihrer Qualität und Validität schlecht einschätzbar. Umfangreiche, rechnerisch nicht fassbare Matrixeffekte und elementspezifische Interferenzen verzerren die Ergebnisse drastisch. Davon ist besonders das Element Phosphor (P) betroffen, dessen Daten bei Mehrfachmessungen und verschiedenen Verdünnungen am schlechtesten reproduziert wurden (im Vergleich mit Aluminium, Eisen, Calcium, Mangan). Daher erscheint das ICP-MS wenig geeignet für Bodenanalysen, insbesondere wenn möglichst genaue Ergebnisse gewünscht werden.

Schlüsselworte: Bodenphosphor, ICP-MS, Matrixeffekte

Einleitung

Das ICP-MS eröffnet die Möglichkeit, die Konzentration vieler Elemente in Proben relativ kostengünstig und aufwandsarm simultan zu messen. Es wird daher bei bodenkundlichen Forschungen häufig genutzt

und gewinnt auch bei geoarchäologischen P-Prospektionen an Bedeutung.

Auf theoretischer Grundlage eignet sich das ICP-MS jedoch schlecht für Bodenanalysen. Die Gesamtheit der am Messablauf beteiligten Elemente (= Matrix) bewirkt starke Störungen und verfälscht die Ergebnisse [1].

Um das Ausmaß solcher Matrixeffekte und die Eignung des ICP-MS für P-Analysen zu bewerten, wurde am Fachbereich Geographie der Universität Marburg eine vergleichende Studie durchgeführt. Dabei wurden Proben von Standorten mit verschiedenen P-relevanten Bodenbedingungen mehrfach unterschiedlich vorbereitet und am ICP-MS gemessen. Anhand der alternativen Resultate für jede Probe ließ sich die Qualität der Messungen statistisch einschätzen. Im Folgenden werden Teilergebnisse der Studie zusammengefasst.

Material und Methoden

Auf einem Acker bei Mihla (Lkr. Creuzburg, Thüringen) wurden Pürckhauer-Profile vertikal in 5-cm-Schritten beprobt. Die Böden dort zeichnen sich durch hohe Ton- und Calcium-Gehalte aus. Das Bodenmaterial wurde luftgetrocknet, gemörsert, gesiebt (2 mm) und anschließend einer Extraktion mit Königswasser unterzogen. Nach Verdünnung mit Aqua dest. wurden die 139 Extrakte am ICP-MS (Fa. ThermoFisher Scientific, X-Series 2) analysiert. Bestimmt wurden die Konzentrationen von Phosphor (P), Aluminium (Al), Eisen (Fe), Calcium (Ca) und Mangan (Mn) [Abb. 1].

Abb. 1:
Verwendete
Messeinstel-
lungen und
Standardkon-
zentrationen.

	ppm	ppm	ppm	ppm
P (0V)	1	5	10	50
Ca (0V)	1	5	10	50
Al (0V)	1	5	10	50
Fe (3V)	0,5	5	25	50
Mn (3V)	0,1	1	5	10

¹ Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Geographie,
Deutschhausstraße 10, 35037 Marburg;
christoph.weihrauch@geo.uni-marburg.de

Ergebnisse

Messungen von Proben, in denen viele Elemente in unterschiedlich hohen Konzentrationen vorliegen (= heterogene Matrix), führen am ICP-MS zu ungenauen, ja falschen Resultaten. Das Verdünnen der Proben kann solche Matrixeffekte abschwächen. Daher wurden die 139 Extrakte einmal 1:10 (Messung A) und einmal (1:10):2 (Messung B) mit Aqua dest. verdünnt.

Der Effekt des Verdünnens war weder linear [Abb. 2: Min \neq Max], noch proportional zur Konzentration der Extrakte. Veränderte Konzentrationen konnten daher nicht aus den Messwerten „herausgerechnet“ werden, wie es bei anderen Methoden (z. B. Photometrie) möglich ist. Die Resultate waren zudem elementspezifisch unterschiedlich. Dabei war P besonders auffällig: Nach dreifacher Verdünnung sanken seine Messwerte durchschnittlich nur um die Hälfte.

Abb. 2: Am ICP-MS gemessene Konzentrationen in ppm (Auswahl).

n = 139	Mn			P			Ca		
	A	B	A/B	A	B	A/B	A	B	A/B
Min	0,196	0,085	1,11	0,531	0,313	0,343	1,623	0,561	1,3
Max	1,642	0,599	5,56	2,329	2,688	6,52	12,33	2,85	16,2
MW	0,649	0,226	2,92	1,071	0,825	1,52	5,865	1,43	4,37
Median	0,609	0,197	2,96	1,014	0,773	1,33	5,638	1,332	4,42

Das wird u. a. auf polyatomische Interferenzen zurückgeführt. Die Elemente werden beim Messprozess in der Plasmafackel dissoziiert und angeregt. Während sie danach auf ihr ursprüngliches Energieniveau zurückschwingen, stabilisieren sie sich, indem sie neue Bindungen eingehen. Daran sind besonders die normalerweise molekular vorkommenden Elemente beteiligt. Solche neuen, polyatomischen Verbindungen können bei der Messung mit anderen Elementen interferieren, wenn sie dasselbe Verhältnis Masse:Ladung haben.

Im Fall des P bestehen entsprechende Polyatome neben Stickstoff (N) und Kohlenstoff (C), stets auch aus Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) [2]. Durch Verdünnen erhöht man daher die Wahrscheinlichkeit von Interferenzen bei der P-Messung.

Des Weiteren wurden für jede Probe die absoluten Abweichungen erhoben, die bei dreifacher aufeinanderfolgender Messung in den Verdünnungen A und B auftraten [Abb. 3].

Abb. 3: Differenzen der gemessenen Konzentrationen in ppm (obere Zeile) und in mg/kg Boden umgerechnete Abweichungen (unten) (Auswahl).

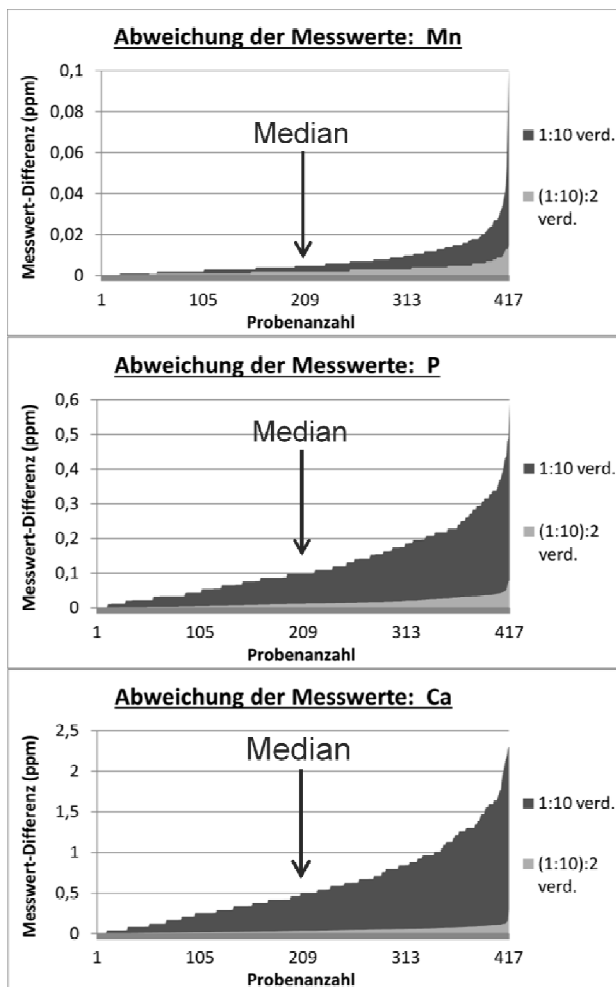
n = 417	Mn		P		Ca	
	A	B	A	B	A	B
Min	0 (= 0)	0 (= 0)	0 (= 0)	0 (= 0)	0 (= 0)	0 (= 0)
Max	0,101 (= 55,6)	0,015 (= 24,75)	0,589 (= 324,0)	0,08 (= 132)	2,308 (= 1.269,4)	0,3 (= 495)
MW	0,008 (= 4,4)	0,003 (= 4,95)	0,126 (= 69,3)	0,014 (= 23,1)	0,598 (= 328,9)	0,043 (= 70,95)
Median	0,005 (= 2,75)	0,002 (= 3,3)	0,098 (= 53,9)	0,011 (= 18,15)	0,504 (= 277,2)	0,038 (= 62,7)

Exakte Reproduktionen (Abweichung = 0) kamen bei allen Elementen und Verdünnungen vor, sind also technisch durchaus möglich. In der Regel waren die Abweichungen jedoch deutlich höher und elementspezifisch verzerrt, wahrscheinlich aufgrund von Interferenzen und unterschiedlicher Abundanz der Elemente.

Die stärker verdünnten Extrakte führten grundsätzlich zu geringeren Abweichungen und seltener zu unproportional erhöhten Werten [Abb. 4]. Die Verteilungen der Abweichungen wiesen dabei stets bis weit nach dem dritten Quartil eine kontinuierliche lineare Entwicklung auf. Daher können sie anhand der gewählten statistischen Kennwerte Minimum (Min), Maximum (Max), Mittelwert (MW) und Median nur unzureichend beurteilt werden.

Es wurde weiterhin untersucht, wie genau Messwerte bei Nachmessungen (d. h. nach neuer Kalibration des ICP-MS) repro-

Abb. 4: Verteilung der Abweichungen bei dreifacher sequentieller Messung, in aufsteigender Reihenfolge und für ausgewählte Elemente.



duziert werden. Überraschenderweise wiederholten sich dabei die Daten in der zuvor als störanfällig und von starken Abweichungen betroffenen Verdünnung 1:10 durchschnittlich relativ genau (Reproduktionsquotient = 1), auch wenn sie sich nicht linear entwickelten (Min \neq Max) [Abb. 5]. Es zeigten sich nur geringfügige element-spezifische Varianzen. Ausreißer traten jedoch besonders beim P auf.

Die Proben in der bislang mit geringeren Abweichungen messbaren Verdünnung (1:10):2 erzielten beim Nachmessungstest hingegen auffällig schlechte Resultate [Abb. 6]. Auch hier sind vor allem die P-Werte hervorzuheben, die in der Nachmessung desselben Extrakts durchschnittlich etwa doppelt so hoch waren. Vermutlich beruht das ebenfalls auf elementspezifischen Interferenzen, die, wie bereits

gezeigt, im Fall des P bei stärkerer Verdünnung häufiger auftreten.

Abb. 5: Konzentrationen ausgewählter Elemente bei Erst- (1) und Nachmessung (2) desselben Extrakts in der Verdünnung 1:10 (Werte in ppm).

n = 24	Mn			P			Ca		
	1	2	1/2	1	2	1/2	1	2	1/2
Min	0,171	0,16	0,82	0,636	0,309	0,84	2,241	1,681	0,81
Max	1,509	1,34	1,29	2,329	1,283	3,46	12,33	11,44	1,33
MW	0,714	0,697	1,04	1,073	0,861	1,3	6,598	6,542	1,04
Median	0,626	0,612	1,03	0,956	0,849	1,08	5,974	5,638	1,02

Abb. 6: Konzentrationen ausgewählter Elemente bei Erst- (1) und Nachmessung (2) desselben Extrakts in der Verdünnung (1:10):2 (Werte in ppm).

n = 41	Mn			P			Ca		
	1	2	1/2	1	2	1/2	1	2	1/2
Min	0,103	0,131	0,71	0,313	0,648	0,21	0,706	0,771	0,76
Max	0,362	0,421	1,39	1,422	2,718	1,42	2,689	1,748	1,96
MW	0,194	0,243	0,8	0,638	1,187	0,55	1,184	1,248	0,95
Median	0,194	0,249	0,79	0,586	1,138	0,52	1,073	1,245	0,89

Zudem können bei Nachmessungen Kalibrationseffekte wirksam sein. Auch bei der Kalibration des ICP-MS mit Standardlösungen kann es zu Matrixeffekten kommen, deren Verzerrungen anhand der Kalibrationsgleichungen in alle Messwerte eingerechnet werden. Exakte Reproduktion von Daten kann man theoretisch also nur dann erwarten, wenn man unter exakt gleichen Messbedingungen (Matrix) arbeitet.

Diskussion

Die alternative Aufbereitung desselben Bodenextrakts für die Messung am ICP-MS führte regelmäßig zu abweichenden Daten. Daher stellt sich die Frage nach der Validität der generierten Werte und auch danach, welche Kriterien man für ihre Gültigkeit zugrunde legen sollte. Die Validität kann dabei nicht nur an einer technisch stabilen Messung mit geringen Standardabweichungen festgemacht werden. Gerade Parameter der Datenreproduktion vermittelten hier einen differenzierten Eindruck von der Messqualität

am ICP-MS. Dafür sind allerdings alternative Analysen derselben Proben notwendig, um eine Vergleichsbasis zu erhalten. Inwiefern die Analysen dann noch wirtschaftlich sind, hängt vom Einzelfall ab.

Fazit

Die Präzision des ICP-MS ist stark matrixabhängig und wird von allen im Messablauf anwesenden Elementen beeinflusst. Je heterogener dabei Matrizen sind, desto ungenauer werden die Messergebnisse. Daher eignet sich das ICP-MS grundsätzlich wenig für Bodenanalysen.

Matrixeffekte lassen sich nicht quantifizieren. Folglich sind die Messbedingungen nicht vollständig reproduzierbar, was jedoch als Voraussetzung für das wissenschaftliche Arbeiten gilt. Auch hiervon sind Bodenanalysen besonders betroffen, weil man es meist mit sehr heterogenen Matrizen zu tun hat. Die Vielzahl möglicher Störungen macht die Resultate dabei nahezu unkalkulierbar und ihre Qualität schlecht einschätzbar.

Elementspezifische Verzerrungen der Daten erschweren diesen Umstand. So zeigte gerade P ein abweichendes Messverhalten, da er stark mit bestimmten Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) enthaltenden Polyatomen interferiert. Aus diesem Grund können Matrixeffekte bei P-Messungen nur begrenzt durch das Verdünnen der Extrakte verringert werden. Auch bei simultaner Messung mehrerer Elemente ist das zu berücksichtigen, da andere Analyte (z. B. Al) häufig ohne ausreichende Verdünnung von zu starken Signalstörungen betroffen sind. Elementspezifische Probenvorbereitung erscheint daher sinnvoller als die logistisch mögliche, inhaltlich mitunter aber ungünstige Kombination vieler Elemente in derselben Messung.

Literatur

[1] Blume, H.-P. et al. (2009): Handbuch der Bodenuntersuchung. Kapitel 3.4.1.1e – Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES). S. 6-33. (Ergänzungslieferung September 2009.)

[2] May, T. W. & R. H. Wiedmeyer (1998): A table of polyatomic interferences in ICP-MS. Atomic Spectroscopy 19(5)/1998. S. 150-155.